

01/511442 511 442

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003年11月6日 (06.11.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/091305 A1

(51) 国際特許分類:
9/14 // (C08G 18/06, 101:00)

C08G 18/06, C08J

(74) 代理人: 三枝 英二, 外(SAEGUSA,Eiji et al.); 〒541-0045 大阪府・大阪市 中央区道修町 1-7-1 北浜TNKビル Osaka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/05332

(22) 国際出願日: 2003年4月25日 (25.04.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-123910 2002年4月25日 (25.04.2002) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒530-8323 大阪府 大阪市 北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 柴沼 俊 (SHIBANUMA,Takashi) [JP/JP]; 〒566-0044 大阪府 摂津市 西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP). 柴田 典明 (SHIBATA,Noriaki) [JP/JP]; 〒566-0044 大阪府 摂津市 西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP).

(81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(広域): ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ヨーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 國際調査報告書

[統葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING SYNTHETIC RESIN FOAM, BLOWING AGENT, AND PREMIX

(54) 発明の名称: 合成樹脂発泡体の製造方法、発泡剤およびプレミックス

(57) Abstract: A process for producing a synthetic resin foam which comprises reacting at least one polyol with at least one polyisocyanate compound in the presence of an organic blowing agent, wherein the organic blowing agent is a blowing agent for synthetic resin foams which is characterized by being a mixture comprising 1,1,1,3,3-pentafluorobutane (HFC-365mfc) and at least one halogenated compound and optionally containing at least one member selected from the group consisting of glycol compounds and amide compounds. Also provided are: a premix comprising the blowing agent and a polyol mixture; and a process for producing a synthetic resin foam from these.

(57) 要約:

本発明は、有機系発泡剤の存在下に、少なくとも1種のポリオールと少なくとも1種のポリインシアネート化合物とを反応させて合成樹脂発泡体を製造する方法において、有機系発泡剤が、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタン(HFC-365mfc)と少なくとも1種のハロゲン含有化合物、必要に応じてさらにグリコール化合物およびアミド化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種とを含む混合物であることを特徴とする合成樹脂発泡体の発泡剤、さらにポリオール混合物を含むプレミックスおよびそれらを用いた合成樹脂発泡体の製造方法に関する。

WO 03/091305 A1

WO 03/091305 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

合成樹脂発泡体の製造方法、発泡剤およびプレミックス

技術分野

本発明は、合成樹脂発泡体を製造する方法並びに合成樹脂発泡体製造用の有機系

5 発泡剤およびプレミックスに関する。

背景技術

ポリオールとポリイソシアネート化合物とを触媒と発泡剤の存在下に反応させて、合成樹脂発泡体を製造することは広く行われている。得られる合成樹脂発泡体としては、たとえばポリウレタン、ポリイソシアヌレートなどがある。

10 上記ポリウレタン発泡体などの合成樹脂発泡体の製造に使用される有機系発泡剤として、これまでトリクロロフルオロメタン(CFC-11)が主に使用されてきた。

近年、ある種のフロンが、大気中に放出されると成層圏のオゾン層を破壊し、その結果、人類を含む地球上の生態系に重大な悪影響を及ぼすことが指摘されている。従って、オゾン層破壊の危険性の高いフロンについては、国際的な取り決めによって使用が制限さ
15 れている。上記CFC-11は、この使用制限の対象となっている。この点から、オゾン層を破壊しない又はその危険性の低い新たな発泡剤の開発が必要となっていた。

現在は、オゾン層に対する影響が小さいフロンとして、1, 1-ジクロロー-1-フルオロエタン(HCFC-141b)が CFC-11 の代替として使用されている。

しかしながら、この物質も分子中に塩素原子を含むので、依然としてオゾン層を破壊す
20 る危険性がある。

特開平2-29440号公報、特開平2-235982号公報等には、塩素を含まずオゾン層を破壊する危険性のないフッ素化炭化水素を用いて発泡体を製造する方法が、開示されている。また、特開平2-235982号公報には、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタン(HFC-365mfc)をプラスチック発泡体製造用発泡剤として使用することが開示されてい
25 る。 USP6380275 には HFC365 と低沸点の HFC を混合した発泡剤が示されている。

HFC-365mfc は、沸点 40°C の化合物であり、水素原子を含むフッ素化炭化水素であるので、オゾン層破壊のおそれはないものと考えられている。更に、HFC-365mfc の沸点が、HCFC-141b に近いので、HCFC-141b に代わる発泡剤の非常に有力な候補として

注目を集めている。また、熱伝導率が15.5mW/mK(非定常熱線法、50°C、1気圧)であり、発泡剤として必要な性能を有している。

HFC-365mfcは、日本の消防法上は、引火点がないものの、燃焼範囲(空気との混合比で3.6~13.3vol%)を有する。したがって、使い方によっては、可燃性となる可能性がある。HFCからなる発泡剤は、不燃性であることに発泡剤としての大きな意義があるので、可燃性となり得るという問題は、HFC-365mfcを使用する上で大きな課題となっている。

したがって、HFC-365mfcをHCFC-141bの代替品として有効に使用するには、その可燃性を制御し実質的に不燃にする技術の開発が望まれている。

USP6380275にはHFC365と低沸のHFCを混合した発泡剤が示されているが、低沸の発泡剤には、可燃性の物質(例えば、HFC152a、HFC32、ジメチルエーテル、プロパン等)が含まれており低沸HFCの混合の目的が発泡の改善、発泡体物性の改善でHFC365mfcそのものの不燃化になっていない。

本発明は、従来技術の問題点を鑑み成されたものであって、HFC-365mfcを含んでいるにも拘わらず、ポリオールとのプレミックスとした際に実質的に不燃となる発泡剤を提供することを主な目的とする。

また、本発明は、優れた断熱性および機械的強度を有する合成樹脂発泡体の製造方法を提供することを主な目的とする。

発明の開示

本発明者は、銳意研究の結果、特定の組成を有する発泡剤を用いると、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

HFC-365mfcは、引火点が存在しないにも拘らず実際に燃焼する。この現象は、引火点測定時にHFC-365mfcの空気中の濃度が、燃焼範囲の上限を越えているために起きる。20°CでのHFC-365mfcの蒸気圧から空気中のHFC-365mfcの濃度を推定すると、その値は50%近くになり、燃焼範囲の上限(13%程度)を越えていると予測される。

合成樹脂発泡体を製造時に実際に取り扱う場合には、ポリオール混合物とHFC-365mfcの混合物(プレミックス:尚、ポリオール混合物とは、ポリオール、触媒、整泡剤、難燃剤、安定剤(分解抑制剤)等を含むものであり、ポリオール混合物をポリオールシステム液または単にシステム液と呼ぶ。このシステム液と発泡剤の混合物をプレミックスという。)からHFC-365mfcが空气中に蒸発する。蒸発(気化)したHFC-365mfcの濃度は燃

焼範囲の上限を越えていると予測されるが、空気により希釈されるとその濃度が燃焼範囲内に入ってくることが考えられる。実際に、HFC-365mfc の濃度が燃焼範囲内になり燃焼した例が知られている。このような燃焼を回避するには、気化した HFC-365mfc が空気で薄められなくても気化した状態そのものの濃度が燃焼下限濃度以下になるように

5 することで解決(不燃化の達成)できる。

本願では、HFC-365mfc とハロゲン含有化合物とを含む発泡剤を用いることにより、プレミックスから気化した HFC-365mfc の分圧を燃焼範囲下限濃度付近またはそれ以下にし、発泡剤含むプレミックスが燃焼し難くなることを見出した。

即ち、本発明は、以下の合成樹脂発泡体の製造方法および発泡剤に係るものである。

10 項1. 有機系発泡剤及び触媒の存在下に、少なくとも1種のポリオールと少なくとも1種のポリイソシアネート化合物とを反応させて合成樹脂発泡体を製造する方法において、有機系発泡剤が、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタンと少なくとも1種のハロゲン含有化合物を含む混合物であることを特徴とする合成樹脂発泡体の製造方法。

項2. 有機系発泡剤がさらにグリコール化合物およびアミド化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む項1に記載の方法。

項3. 有機系発泡剤がさらに少なくとも1種のグリコール化合物を含む項1に記載の方法。

項4. 有機系発泡剤と少なくとも1種のポリオールとを混合する工程を有し、該工程で得られたプレミックスが実質的に不燃性である項1または2に記載の方法。

項5. ハロゲン含有化合物の沸点が HFC-365mfc の沸点(40°C)より低い、項1または2に記載の方法。

項6. ハロゲン含有化合物が、不燃性であり、沸点が 10~60°C 程度であり、且つ、熱伝導率が、気体とした時に、1気圧程度において 8~20mW/mK 程度である項1または2に記載の方法。

項7. ハロゲン含有化合物が、不燃性であり、沸点が -90~10°C 程度であり、且つ、熱伝導率が、気体とした時に、1気圧程度において 8~30mW/mK 程度である項2に記載の方法。

項8. ハロゲン含有化合物が、飽和または不飽和のハイドロフルオロエーテル(HFE)、ハイドロフルオロカーボン(HFC)、ペーフルオロカーボン(PFC)及びフルオロアイオドカーボン(FIC)からなる群から選ばれる少なくとも1種である項1または2に記載の方法。

項9. ハロゲン含有化合物が、1,2,2-トリフルオロエチレントリフルオロメチルエーテル($\text{CF}_2=\text{CFOCF}_3$)、1,2,2-トリフルオロエチレン1,1,2,2,3,3,3-ヘプタフルオロプロピルエーテル($\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$)、ペーフルオロプロピルエポキシド($\text{CF}_3\text{CF(O)CF}_2$)、ペーフルオロ-1-ブテン($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$)、ペーフルオロヘキセン(C_6F_{12})、ペーフルオロノネン(C_9F_{18})、ペーフルオロヘキサン(C_6F_{14})、ペーフルオロシクロプロタン($c-\text{C}_4\text{F}_6$)、アイオドトリフルオロメチル(CF_3I)、1,1,1,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン($\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{H}$)、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$)、1,1,1,2,3,3,3-ヘプタフルオロプロパン($\text{CF}_3\text{CFHCF}_3$)、ペンタフルオロエタン($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$)、テトラフルオロエタン(CHF_2CHF_2 、 CF_3CFH_2)、トリフルオロメタン(CF_3H)、1,1,2,2,3,3,4,4-オクタフルオロブタン10 ($\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$)、1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-デカフルオロペンタン($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CFHCFHCF}_3$)、2-トリフルオロメチル-1,1,1,2,3,4,5,5,5-ノナフルオロペンタン($\text{C}_6\text{F}_{12}\text{H}_2$)、3,3,4,4,5,5,6,6,6-ノナフルオロ-1-ヘキセン($\text{F}(\text{CF}_2)_4\text{CH}=\text{CH}_2$)、2,3,3,4,4,5,5-ヘプタフルオロ-1-ペンテン($\text{CH}_2\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$)、トリフルオロエチレン(CF_2CFH)、1,1,2,2-テトラフルオロエチルジフルオロメチルエーテル($\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{OCHF}_2$)、1,1,2,2-テトラフルオロメチルエーテル($\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{OCH}_3$)、2,2,2-トリフルオロエチル-1,1,2,2-テトラフルオロエチルエーテル($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$)、1,1,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピルメチルエーテル($\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{OCH}_3$)、ノナフルオロブチルメチルエーテル($\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_3$)、1-トリフルオロメチル-1,2,2,2-テトラフルオロエチルメチルエーテル($(\text{CF}_3)_2\text{CFOCH}_3$)、ペーフルオロプロピルメチルエーテル($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_3$)、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピルジフルオロメチルエーテル($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCHF}_2$)、1,2,3,3,4,4-ヘキサフルオロシクロプロタン($c-\text{C}_4\text{F}_6\text{H}_2$)、2,3-ジクロロオクタフルオロブタン($\text{CF}_3\text{CFCICFCICF}_3$ 、沸点 63°C)、1-クロロ-1,1,2,2,3,3,4,4-オクタフルオロブタン($\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、沸点 50°C)、1,2-ジクロロヘキサフルオロシクロブタン(- $\text{CFCICFCICF}_2\text{CF}_2-$ 、沸点 60°C)、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン-2-オール($\text{CF}_3\text{CH(OH)}\text{CF}_3$ 、沸点 59°C)からなる群から選ばれる少なくとも1種である項1または2に記載の方法。

項10. ハロゲン含有化合物が、1,1,1,2,3,3,3-ヘプタフルオロプロパン(HFC227ea; $\text{CF}_3\text{CFHCF}_3$)である項1または2に記載の方法。

項11. ハロゲン含有化合物の割合が、HFC-365mfc とハロゲン含有化合物との合計を100 モルとしたときに、1~49 モル程度である項1または2に記載の方法。

項12. 触媒が3級アミン、有機金属化合物又はそれらの混合物である項1または2に記載の方法。

項13. 1, 1, 1, 3, 3-ペントフルオロブタンと少なくとも1種のハロゲン含有化合物とを含む合成樹脂発泡体製造用有機系発泡剤。

5 項14. さらにグリコール化合物およびアミド化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む項13に記載の発泡剤。

項15. さらに少なくとも1種のグリコール化合物を含む項13に記載の発泡剤。

項16. ハロゲン含有化合物が、1,1,1,2,3,3-ヘptaフルオロプロパン(HFC227ea; CF₃CFHCF₃)である項13に記載の発泡剤。

10 項17. 1, 1, 1, 3, 3-ペントフルオロブタン、少なくとも1種のハロゲン含有化合物、少なくとも1種のポリオールとを含む合成樹脂発泡体製造用プレミックス。

項18. さらにグリコール化合物およびアミド化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む項17に記載のプレミックス。

項19. さらに少なくとも1種のグリコール化合物を含む項17に記載のプレミックス。

15 項20. ハロゲン含有化合物が、1,1,1,2,3,3-ヘptaフルオロプロパン(HFC227ea; CF₃CFHCF₃)である項17に記載のプレミックス。

項21. プレミックスが不燃性である項17または18に記載のプレミックス。

本発明は、有機系発泡剤の存在下に、ポリオールとポリイソシアネート化合物とを反応させて合成樹脂発泡体を製造する方法において、有機系発泡剤として、1, 1, 1, 3, 3-ペントフルオロブタン(HFC-365mfc)とハロゲン含有化合物、必要に応じてさらにグリコール化合物および/またはアミド化合物を含む混合物を使用することを特徴とする製造方法に係る。

また、本発明は、有機系発泡剤として、1, 1, 1, 3, 3-ペントフルオロブタン(HFC-365mfc)とハロゲン含有化合物、必要に応じてさらにグリコール化合物および/またはアミド化合物とを含む合成樹脂発泡体製造用有機系発泡剤に係る。

また、本発明は、有機系発泡剤(1, 1, 1, 3, 3-ペントフルオロブタン(HFC-365mfc)とハロゲン含有化合物、必要に応じてさらにグリコール化合物および/またはアミド化合物)と、ポリオールとを含む合成樹脂発泡体製造用プレミックスに係る。

本発明の好ましい実施形態の1つでは、有機系発泡剤として、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタン(HFC-365mfc)とハロゲン含有化合物とグリコール化合物を含む混合物を使用する。

本発明の方法により得られる合成樹脂発泡体としては、たとえばポリウレタン発泡体、

5 ポリインシアヌレート発泡体などを例示できる。

本発明において用いるハロゲン含有化合物としては、例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などの少なくとも1つのハロゲン原子を含む化合物を例示することができ、含まれるハロゲン原子は、1種類でもよく、または2種以上でもよい。

ハロゲン含有化合物としては、その沸点が HFC-365mfc の沸点(40°C)より低いものが
10 好ましいが、沸点が 40°C 以上であってもよい。沸点が 40°C 以上のハロゲン含有化合物としては、例えば、HFC-365mfc と共に沸または共沸様組成を形成できるハロゲン含有化合物が好ましい。或いは、沸点が 40°C より低い少なくとも1種のハロゲン含有化合物と組み合わせて用いるのが好ましい。HFC-365mfc、沸点が 40°C 以上のハロゲン含有化合物および沸点が 40°C より低いハロゲン含有化合物の 3 成分以上を含む発泡剤であってもよ
15 い。

本発明において用いるハロゲン含有化合物は、オゾン層を破壊する能力が実質的にゼロであることが好ましい。オゾン層を破壊する能力が実質的にゼロであるハロゲン含有化合物としては、例えば、飽和または不飽和ハイドロフルオロエーテル(HFE)、ハイドロフルオロカーボン(HFC)、パーフルオロカーボン(PFC)、フルオロアイオドカーボン(FIC)

20 などを例示することができる。

ハロゲン含有化合物の中でも、塩素含有化合物は、オゾン層破壊の恐れがある。しかしながら、沸点の比較的高い物質は蒸発し難いので、塩素含有化合物であってもオゾン層を破壊する可能性は少なくなる。実際、オゾン層の破壊を回避するため規制されているCFC(クロロフルオロカーボン)は、炭素数が3までのパラフィン系化合物である。したが
25 って、本発明において用いるハロゲン含有化合物には、炭素数が 4 以上(好ましくは炭素数が 4 である)のクロロフルオロアルカンが含まれる。

ハロゲン含有化合物のより具体的な例として、例えば、1,2,2-トリフルオロエチレントリフルオロメチルエーテル($\text{CF}_2=\text{CFOCF}_3$)、1,2,2-トリフルオロエチレン 1,1,2,2,3,3-ヘプタ

フルオロプロピルエーテル($\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$)などの不飽和ハイドロフルオロエーテル;

パーフルオロプロピルエポキシド($\text{CF}_3\text{CF(O)CF}_2$)などのパーフルオロアルキルエポキシド;

5 パーフルオロ-1-ブテン($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$)、パーフルオロヘキセン(C_6F_{12})、パーフルオロノネン(C_9F_{18})などのパーフルオロアルケン;

パーフルオロヘキサン(C_6F_{14})などのパーフルオロアルカン(PFC:パーフルオロカーボン);

パーフルオロシクロブタン($c-\text{C}_4\text{F}_8$)などのパーフルオロシクロアルカン;

10 アイオドトリフルオロメチル(CF_3I)などのフルオロアイオドアルカン(FIC:フルオロアイオドカーボン);

1,1,1,2,3,3,3-ヘプタフルオロプロパン($\text{CF}_3\text{CFHCF}_3$)、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$)、1,1,1,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン($\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{H}$)、ペンタフルオロエタン($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$)、テトラフルオロエタン(CF_3CFH_2 、 CHF_2CHF_2)、トリフルオロメタン

15 (CF_3H)、1,1,2,2,3,3,4,4-オクタフルオロブタン($\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$)、1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-デカフルオロペンタン($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CFHCFHCF}_3$)、2-トリフルオロメチル-1,1,1,2,3,4,5,5,5-ノナフルオロペンタン($\text{C}_6\text{F}_{12}\text{H}_2$)などのハイドロフルオロアルカン(HFC:ハイドロフルオロカーボン);

3,3,4,4,5,5,6,6,6-ノナフルオロ-1-ヘキセン($\text{F}(\text{CF}_2)_4\text{CH=CH}_2$)、2,3,3,4,4,5,5-ヘpta

20 フルオロ-1-ペンテン($\text{CH}_2\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$)、トリフルオロエチレン(CF_2CFH)等のハイドロフルオロアルケン

1,1,2,2-テトラフルオロエチルジフルオロメチルエーテル($\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{OCHF}_2$)、1,1,2,2-テトラフルオロエチルメチルエーテル($\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{OCH}_3$)、2,2,2-トリフルオロエチル-1,1,2,2-テトラフルオロエチルエーテル($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$)、1,1,2,3,3,3-ペンタフルオ

25 ロプロピルメチルエーテル($\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{OCH}_3$)、ノナフルオロブチルメチルエーテル($\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_3$)、1-トリフルオロメチル-1,2,2,2-テトラフルオロエチルメチルエーテル($((\text{CF}_3)_2\text{CFOCH}_3)$)、パーフルオロプロピルメチルエーテル($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_3$)、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピルジフルオロメチルエーテル($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCHF}_2$)等の飽和ハイドロフルオロエーテル(HFE);

1,2,3,3,4,4-ヘキサフルオロシクロブタン($c\text{-C}_4\text{F}_6\text{H}_2$)などのハイドロフルオロシクロアルカン;

2,3-ジクロロオクタフルオロブタン($\text{CF}_3\text{CFCICFCICF}_3$ 、沸点 63°C)等のクロロフルオロアルカン(CFC:クロロフルオロカーボン);

5 1-クロロ 1,1,2,2,3,3,4,4-オクタフルオロブタン($\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、沸点 50°C)、などのハイドロクロロフルオロアルカン(HCFC:ハイドロクロロフルオロカーボン);

1,2-ジクロロヘキサフルオロシクロブタン(- $\text{CFCICFCICF}_2\text{CF}_2-$ 、沸点 60°C)などのクロロフルオロシクロアルカン; -

1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン-2-オール($\text{CF}_3\text{CH(OH)CF}_3$ 、沸点 59°C)などの

10 ハイドロフルオロアルコールなどを例示できる。

本発明において用いるハロゲン含有化合物は、不燃性であることが好ましい。また、本発明のハロゲン含有化合物は、それ単独で消火剤として使用できる化合物も好ましい。このようなハロゲン含有化合物としては、例えば、 CF_3I 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$ 、 CF_3H 、 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_3$ などを例示することができる。

15 本発明において用いるハロゲン含有化合物としては、それ自身が発泡剤として有用な性質を有していることが好ましい。即ち、それ自身が、不燃性であり、低い熱伝導率を有し、且つ沸点が 10~60°C 程度であるハロゲン含有化合物が好ましい。ハロゲン含有化合物自身の熱伝導率としては、気体とした時に、1気圧程度において 8~20mW/mK 程度が好ましい。このようなハロゲン含有化合物を用いるとそれ自体が発泡剤として機能し得るからである。このようなハロゲン含有化合物としては、上述した化合物の中で沸点が 10~60°C 程度の化合物などを例示することができる。ハロゲン含有化合物とシステム液さらにはシステム液と混合させて反応させる液(イソシアネート液)との相溶性を改善させるにはグリコール系および/またはアミド系化合物(特にグリコール化合物)とともに用いることが好ましい。相溶性が改善されるとウレタン結合反応が均一に転化率高く進みやすくなり、

20 25 均一の発泡体が得られる。このことにより発泡体の接着性の改善や断熱性や強度の改善等が見込まれる。

また、本発明において用いるハロゲン含有化合物としては、それ自身が、不燃性であり、比較的低い熱伝導率を有し、且つ沸点が -90~10°C 程度である低沸のハロゲン含有化合物も好ましい。ハロゲン含有化合物自身の熱伝導率としては、気体とした時に、1気圧

程度において 8~30mW/mK 程度が好ましい。このようなハロゲン含有化合物を用いると気化した HFC365mfc の分圧をより低く(特に、燃焼下限濃度以下)することができる。

また、このような低沸物は気化しやすいのでグリコール系および/またはアミド系化合物(特にグリコール化合物)とともに用いることがより好ましい。グリコール系および/または

- 5 アミド系化合物を加えることにより HFC365mfc およびハロゲン含有化合物のシステム液との相溶性が増加する。この相溶性の増加により HFC365mf およびハロゲン含有化合物の発泡剤が、特に低沸のハロゲン含有化合物がプレミックス液から飛散させ難くさせることができる。ハロゲン含有化合物がプレミックス中に維持されやすくなれば、ハロゲン含有化合物の分圧が高く維持でき、HFC365mfc の燃焼抑制効果がより維持しやすくなる。また、
10 相溶性が改善されるとウレタン結合反応が均一に転化率高く進みやすくなり、均一の発泡体が得られる。このことにより発泡体の接着性の改善や断熱性や強度の改善等が見込まれる。

ハロゲン含有化合物自身が、発泡剤として機能し得る場合には、本発明の混合発泡剤の添加量は、HFC-365mfc を単独で発泡剤として使用する場合の添加量と同程度とすることができる。即ち、発泡剤中に占める HFC-365mfc の割合を確実に低下させることができる。よって、本発明の発泡剤とポリオールとを含むプレミックスからの蒸気中における HFC-365mfc の分圧を下げる効果がより大きくなる。また、実際に発泡させた場合、ハロゲン含有化合物自身が、発泡剤として働き、発泡体中に凝縮物として残存したりする懸念がなくなる。

- 20 本発明において用いる有機系発泡剤は、ポリオール混合物とのブレンド(プレミックス)としたときに、混合物が、実質的に不燃性であることが好ましい。「実質的に不燃性である」とは、HFC365mfc の分圧がその燃焼下限濃度付近またはそれ以下になることで、現象例としては「マッチの火を混合物の上方 50cm の高さから液面まで近づけても火炎が水平方向に伝播しないこと」「引火点測定で危険物第4類3石以上」があげられる。
- 25 HFC-365mfc とハロゲン含有化合物との混合割合は、用途、ハロゲン含有化合物の種類などに応じて適宜決定することができる。例えば、HFC-365mfc、ハロゲン含有化合物およびポリオールを含むプレミックスの全蒸気圧に対して、HFC-365mfc の分圧が、10~30°C 程度において燃焼下限濃度程度またはそれ以下になるように設定する。

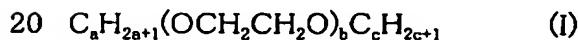
或いは、プレミックス中の FC-365mfc とハロゲン含有化合物とのモル比を変化させて、HFC-365mfc の蒸気圧と空気との比が HFC-365mfc 単独発泡剤の場合に比較して 5 0% 以下程度、好ましくは 20% 以下程度、より好ましくは 10% 以下程度になるように HFC-365mfc とハロゲン含有化合物とを混合するのが好ましい。

5 混合発泡剤中におけるハロゲン含有化合物の割合は、HFC-365mfc とハロゲン含有化合物との合計を 100 モルとしたときに、1~49 モル程度、好ましくは 5~40 モル程度、より好ましくは 5~30 モル程度である。

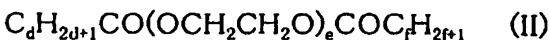
グリコール系および／またはアミド系化合物の量は、HFC-365mfc とハロゲン含有化合物の合計重量 100 重量部に対して 0.5~40 重量部、好ましくは 1~30 重量部、より好ましくは 3~25 重量部である。

本発明において用いるグリコール化合物としては、例えば、エチレングリコール化合物、プロピレングリコール化合物、ブチレングリコール化合物などのアルキレングリコールを例示することができる。アルキレングリコールは、通常炭素数 2~4 程度のアルキレン基を有し、好ましくは炭素数 2~3 程度のアルキレン基を有する。また、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノメチルフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルフェニルエーテル、テトラエチレングリコールモノフェニルエーテル、プロピレングリコールフェニルエーテル等のグリコールフェニルエーテル類も例示できる。

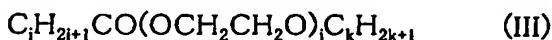
エチレングリコール化合物としては、例えば、以下の式(I)~(III)で示される化合物などを例示することができる。



[式中、a, b および c は、独立に a=0, 1, 2, 3, 4, b=1, 2, 3, c=0, 1, 2, 3, 4]、



[式中、d, e および f は、独立に d=0, 1, 2, 3, 4, e=1, 2, 3, f=0, 1, 2, 3, 4]、



25 [式中、i, j および k は、独立に i=0, 1, 2, 3, 4, j=1, 2, 3, k=0, 1, 2, 3, 4]

式(I)で示されるエチレングリコール化合物の具体例として、例えば、エチレングリコール、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールブロピルエーテル、エチレングリコールジプロピルエーテル、エチレングリコールブチルエー

テル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールプロピルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールブチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリコールメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールエチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールプロピルエーテル、トリエチレングリコールジプロピルエーテル、トリエチレングリコールブチルエーテル、トリエチレングリコールジブチルエーテルなどを例示できる。更に、エチレングリコールヘキシルエーテル、ジエチレングリコールヘキシリ

10 ルエーテル、などを例示することができる。

式(II)で示されるエチレングリコール化合物の具体例として、例えば、エチレングリコールモノフルメート、エチレングリコールジフルメート、ジエチレングリコールモノフルメート、ジエチレングリコールジフルメート、トリエチレングリコールモノフルメート、トリエチレングリコールジフルメート、エチレングリコールモノアセテート、エチレングリコールジアセテート、ジエチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールジアセテート、トリエチレングリコールモノアセテート、トリエチレングリコールジアセテート、エチレングリコールモノプロピオネート、エチレングリコールジプロピオネート、ジエチレングリコールモノプロピオネート、ジエチレングリコールジプロピオネート、トリエチレングリコールモノプロピオネート、トリエチレングリコールジプロピオネートなどを例示できる。

20 式(III)で示されるエチレングリコール化合物の具体例として、例えば、エチレングリコールメチルエーテルフルメート、エチレングリコールエチルエーテルフルメート、エチレングリコールプロピルエーテルフルメート、エチレングリコールメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、エチレングリコールプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールメチルエーテルプロピオネート、エチレングリコールエチ

25 ルエーテルプロピオネート、エチレングリコールプロピルエーテルプロピオネート、ジエチレングリコールメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールメチルエーテルフルメート、ジエチレングリコールエチルエーテルフルメート、ジエチレングリコールプロピルエーテルフルメート、ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールプロピルエーテルアセテート、ジエチレングリコールメチルエーテルプロピオネート、

ジエチレングリコールエチルエーテルプロピオネート、ジエチレングリコールプロピルエーテルプロピオネート、トリエチレングリコールメチルエーテルフォルメート、トリエチレングリコールエチルエーテルフォルメート、トリエチレングリコールプロピルエーテルフォルメート、トリエチレングリコールエチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールエチルエーテル
5 アセテート、トリエチレングリコールプロピルエーテルアセテート、トリエチレングリコールメチルエーテルプロピオネート、トリエチレングリコールエチルエーテルプロピオネート、トリエチレングリコールプロピルエーテルプロピオネートなどを例示できる。更に、エチレングリコールブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールブチルエーテルアセテートなどを例示することができる。

10 さらに、式(I)において $b=4$ である化合物、式(II)において $e=4$ である化合物、式(III)において $j=4$ である化合物もエチレングルコール化合物として例示することができる。具体的には、テトラエチレングリコール、テトラエチレングリコールジメチルエーテルなどを例示できる。

エチレングルコール化合物としては、式(I)において a および c が 1 以上であるジエーテル化合物、式(II)において d および f が 1 以上であるジエステル化合物、式(III)において k および i が 1 以上であるエーテルエステル化合物などが好ましく、エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジジメチルエーテルなどがより好ましく、エチレングリコールモノエチルエーテルも好適に用い
15 ことができる。好適に用いることができるエチレングリコール化合物としては、更に、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、
20 テトラエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、エチレングリコール n-ヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ n-プロピルエー
25 ル

テル、ジエチレングリコール t-ブチルエーテル、ジエチレングリコール n-ヘキシリエーテル、ジエチレングリコールモノ n-ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテルなどを例示することができる。

また、例えば、トリプロピレンジグリコールモノエチルエーテルのようなプロピレンジグリコール化合物でも所望の効果を得ることができる。プロピレンジグリコール化合物としては、例えば、プロピレンジグリコール、ジプロピレンジグリコール、トリプロピレンジグリコール、プロピレンジグリコールモノメチルエーテル、プロピレンジグリコールモノブチルエーテル、3-メキシ-1-ブタノール、3-メキシ-3-メチルブタノール、ジプロピレンジグリコールモノエチルエーテル、ジプロピレンジグリコールモノメチルエーテル、ジプロピレンジグリコールモノブチルエーテル、トリプロピレンジグリコールモノメチルエーテル、トリプロピレンジグリコールモノブチルエーテル、2-メキシ-1-プロパノール、トリプロピレンジグリコールジメチルエーテル、プロピレンジグリコールモノメチルエーテルアセテート、3-メキシ-3-メチルブチルアセテート、3-メキシブチルアセテート等の化合物が挙げられる。特にトリプロピレンジグリコールジメチルエーテル、プロピレンジグリコールモノメチルエーテルアセテート、3-メキシ-3-メチルブチルアセテート、3-メキシブチルアセテートが好ましい。

グリコール化合物としては、例えば、ブチレンジグリコールジアセテートなどのブチレンジグリコール化合物も例示することができる。

*アミド化合物

本発明において用いるアミド化合物としては、以下の式 (A) 、式 (B) で表される化合物などを例示することができる。

式(A) $R^1CONR^2R^3$

[式中、 R^1 は、水素原子、低級アルキル基またはフェニル基を示し、 R^2 および R^3 は、同一または相異なって、水素原子または低級アルキル基を示す。 R^1 および R^2 は、 R^1 が結合するカルボニル炭素原子および R^2 が結合する窒素原子とともに複素環を形成してもよい。]

式(B) $R^4R^5NCONR^6R^7$

[式中、 R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 は、同一または相異なって、水素原子または低級アルキル基を示す。 R^4 および R^6 は、 R^6 が結合する窒素原子、 R^4 が結合する窒素原子およびカルボニル炭素とともに複素環を形成してもよい。]

式(A)において R^1 、 R^2 または R^3 として示される低級アルキル基の炭素数は、通常1～2程度であり、メチル基が好ましい。

R^1 は、水素原子、低級アルキル基またはフェニル基であり、水素原子、メチル基が好ましい。

5 R^2 は、水素原子または低級アルキル基であり、好ましくは低級アルキル基であり、なかでもメチル基が好ましい。

R^3 は、水素原子または低級アルキル基であり、好ましくは低級アルキル基であり、なかでもメチル基が好ましい。

さらに、式(A)において R^1 および R^2 は、 R^1 が結合するカルボニル炭素原子および R^2 が結合する窒素原子とともに複素環を形成してもよい。即ち、式(A)の化合物は、環状アミド化合物であってもよい。上記複素環としては、例えば、5員環を例示できる。

式(A)で示されるアミド化合物としては、N,N-ジメチルフォルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルプロピオニン酸アミド、N-メチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N-メチルプロピオニンアミド、N-メチルベンズアミドなどを例示することができる。また、式(A)15 で示される環状アミド化合物としては、N-メチルピロリドンなどを例示することができる。

式(A)で示されるアミド化合物としては、 R^2 と R^3 の両方が低級アルキル基である化合物が好ましく、なかでも N,N-ジメチルフォルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルプロピオニンアミド、N-メチルピロリドンなどが好ましい。

式(B)において、 R^4 、 R^5 、 R^6 または R^7 として示される低級アルキル基の炭素数は、通常20 1～2程度であり、メチル基が好ましい。

更に、 R^4 および R^6 は、 R^6 が結合する窒素原子、 R^4 が結合する窒素原子およびカルボニル炭素とともに複素環を形成してもよい。即ち、式(B)の化合物は、環状化合物であつてもよい。上記複素環としては、例えば、5員環を例示できる。

式(B)で示されるアミド化合物としては、例えば、テトラメチル尿素などを例示することができる。また、式(B)で示される環状化合物としては、1,3-ジメチルイミダゾリジノンなどを例示することができる。

グリコール化合物、アミド化合物としては、HFC-365mfc、ハロゲン含有化合物、ポリオールとの相溶性が高い化合物が好ましい。例えば、HFC-365mfc とグリコール化合物及び／またはアミド化合物とポリオールとを 10 分程度振とうした後、0～25℃程度において

5 時間程度静置した後も相分離しないグリコール化合物及び／またはアミド化合物化合物が好ましい。HFC-365mfc、ハロゲン含有化合物、ポリオールとの相溶性の点においては、具体名を上述した化合物を好ましく使用できる。グリコール化合物および／またはアミド化合物とHFC-365mfc、ハロゲン含有化合物、ポリオールとの相溶性が高い程、ポリオールと発泡剤の混合物(プレミックス)を開放系に置いた時の発泡剤のロス(飛散量)を低減することができる。また、飛散量を低減することによりハロゲン含有化合物の分圧を高く保つ時間が長くなり不燃性の維持がよりしやすくなる。

グリコール化合物、アミド化合物としては、難燃性のものが好ましい。しかしながら、グリコール化合物、アミド化合物が全く不燃である必要はなく、HFC-365mfcとハロゲン含有化合物との混合物としたときに、難燃性を保てる程度であればよい。グリコール化合物、アミド化合物としては、危険物第4類、3石以上程度の難燃性を有していることが好ましいが、プレミックスの状態とした時に、危険物第4類、3石以上程度の難燃性を有している限り、グリコール化合物、アミド化合物の難燃性は、特に制限されない。難燃性のグリコール化合物、アミド化合物を用いると、発泡剤を難燃性に保ち、現場での発泡時に要求される難燃性を維持できるとともに発泡体の難燃性も維持できる。「危険物第4類、3石の難燃性」とは、引火点が70°C以上200°C未満の引火性を有する液体であることを意味する。なお、液体であるかどうかは1気圧20°Cにおいて判断する。「危険物第4類、3石以上の難燃性」とは、引火点が、70°C以上の引火性液体であることを意味する。例えば、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートの引火点は110°Cであり、エチレングリコールジアセテートの引火点は96°Cであり、ともに20°Cにおいて液体である。従って、これらは、危険物第4類、3石に分類される。

HFC-365mfcとハロゲン含有化合物との混合物とグリコール化合物および／またはアミド化合物との混合割合は、用途、合成樹脂発泡体原料の組成などに応じて任意に選択できる。グリコール系および／またはアミド系化合物の量は、HFC365mfcとハロゲン含有化合物の合計重量100重量部に対して0.5～40重量部、好ましくは1～30重量部、より好ましくは3～25重量部である。グリコール化合物および／またはアミド化合物を多く入れ過ぎると発泡体の寸法安定性、強度等の性質が悪化する。

本発明の特に好ましい実施形態において、有機発泡剤は、HFC-365mfcとHFC227ea(ハロゲン含有化合物)とグリコール化合物を含む。これらの配合割合は、

HFC-365mfc(35～92 重量部)、HFC227ea(5～35 重量部)、グリコール化合物(3～30 重量部)である。

本発明の有機系発泡剤は、他の発泡剤を含んでいてもよい。即ち、混合発泡剤は、単独で使用することは勿論、他の発泡剤と併用してもよい。併用できる発泡剤として、空気、
5 窒素、炭酸ガスなどの不活性ガスなどを例示できる。併用する発泡剤の添加量は、本発明の効果が得られる範囲内であれば特に制限されないが、添加する場合には、全発泡剤中の本発明の有機系発泡剤の割合は、通常20重量%以上程度、好ましくは40重
量%以上程度であり、60～95 重量%程度がより好ましい。

本発明の有機系発泡剤は、水を含んでいてもよい。即ち、混合発泡剤は、水と併用す
10 ることができる。水の割合は、HFC-365mfc とハロゲン含有化合物と水の合計を 100 モル
としたときに、水が60モル以下となる程度まで加えることができる。この範囲内とすること
によって、より確実に高断熱性発泡体を得ることができる。

本発明発泡剤は、必要に応じて、公知の分解抑制剤を配合していてもよい。このような
分解抑制剤としては、ニトロベンゼン、ニトロメタンなどのニトロ化合物; α -メチルスチレ
15 ヌ、p-イソプロペニルトルエンなどの芳香族炭化水素; イソプレン、2, 3-ジメチルブタ
ジエンなどの脂肪族不飽和炭化水素; 1, 2-ブチレンオキシド、エピクロルヒドリンなどの
エポキシ化合物;p-t-ブチルカテコール、2, 6-ジ-t-ブチル-p-クレゾールなどの
フェノール化合物、クロロ酢酸イソプロピルエステルのようなクロロ酢酸エステル類など
20 を例示できる。分解抑制剤の配合割合は、抑制剤の種類などに応じて適宜設定すること
ができるが、本発明の有機系発泡剤100重量部に対して、通常0. 05～5重量部程度で
ある。分解抑制剤は、予め、本発明で用いる有機系発泡剤と混合していても良く、或いは
発泡時に別々に添加しても良い。

本発明の有機系発泡剤の使用量は、用いるハロゲン含有化合物、グリコール化合物
および/またはアミド化合物の種類などに応じて適宜設定することができるが、ポリオール
25 100重量部に対して、HFC-365mfc およびハロゲン含有化合物、さらにグリコール化合物
および/またはアミド化合物の合計が、通常 1～70 重量部程度、好ましくは 10～60 重
量部程度、より好ましくは 15～50 重量部程度である。

本発明の製造方法では、有機系発泡剤の存在下に、ポリオールとポリイソシアネート化合物とを反応させて、合成樹脂発泡体を製造する。得られる合成樹脂発泡体としては、例えばポリウレタン発泡体、ポリイソシアヌレート発泡体などを例示することができる。

ポリオール、ポリイソシアネート化合物などの発泡剤以外の原料は、特に制限されず、
5 公知のものを使用することができる。これらのものとしては、以下のものを例示することができる。

ポリイソシアネート化合物は、例えば「岩田敬治、ポリウレタン樹脂ハンドブック71～98頁、日刊工業新聞社」に記載されている脂肪族系、脂環族系、芳香族系等の有機イソシアネートをいずれも使用することができ、その記載は本明細書に参考として援用される。
10. 最も一般的に使用されているポリイソシアネートとして、例えば、2, 4-トリレンジイソシアネート(2, 4-TDI)、2, 6-トリレンジイソシアネート(2, 6-TDI)等を例示できる。主に2, 4-TDI/2, 6-TDIの重量比が80/20程度の混合物や65/35程度の混合物が、使用されており、本発明においても好適に使用できる。また、アニリンとホルムアルデヒドとの縮合物をホスゲン化することにより得られるポリフェニルポリメチレンポリイソシアネート(粗製-MDI)も使用されており、本発明においても好適に使用できる。
15

ポリオールとしては、例えば、「岩田敬治、ポリウレタン樹脂ハンドブック99～117頁、日刊工業新聞社」等に記載されており、その記載は本明細書に参考として援用される。好ましくはポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール等を使用することができる。

ポリエーテルポリオールは、例えば、活性水素原子を持つ開始剤とアルキレンオキサイドとの反応によって得ることができる。開始剤として、例えば、エチレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、メチルグルコジット、トリレンジアミン、ソルビトール、しょ糖などを使用し、アルキレンオキサイドとして、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイドなどを使用して、両者を反応させて得られる官能基数が2～8程度で水酸基価が300～800mgKOH/g程度のものを好適に使用することができる。
25

ポリエステルポリオールとしては、アジピン酸とグリコール若しくはトリオールとの脱水縮合によって得られる縮合系ポリエステルポリオール、カプロラクタムの開環重合によって得られるラクトン系ポリエステルおよびポリカーボネートジオールなどのうち、官能基数が2～4程度で水酸基価が250～500mgKOH/g程度のものを好適に使用することができる。

ポリオールとポリイソシアネート化合物との配合割合は、適宜決定することができるが、ポリイソシアネート化合物中のイソシアネート基1当量に対して、ポリオール中の活性水素が、通常1～3当量程度となるように配合する。

本発明の製造方法では、有機系発泡剤および触媒の存在下に、ポリオールとポリイソシアネートとを反応させて合成樹脂発泡体を製造する。このような触媒としては、3級アミン、有機金属化合物、それらの混合物などの公知の触媒を使用することができる。触媒の添加量は、触媒の種類などに応じて適宜設定することができるが、ポリオール100重量部に対して、通常0.01～10重量部程度、好ましくは0.1～5重量部程度である。

触媒として使用できる3級アミンとして、例えば、トリエチルアミン、ジメチルシクロヘキシリアルアミンなどのモノアミン類;テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチルヘキサメチレンジアミンなどのジアミン類;トリエチレンジアミン、1,2-ジメチルイミダゾールなどの環状アミン類;ジメチルアミノエタノールなどのアルコールアミン類等が挙げられる。また、有機金属化合物としては、例えば、スターナスオクトエート、ジブチルチングラウレート、ジブチルチングジアセテート、オクテン酸などが挙げられる。

本発明の製造方法では、当該分野において公知の添加剤(例えば、整泡剤、難燃剤など)を使用してもよい。整泡剤としては、例えば、シリコーン系、含フッ素系界面活性剤等が例示でき、より具体的には、ポリシロキサン-ポリアルキレンブロックコポリマー、メチルポリシロキサンをベースにした界面活性剤などを使用することができる。整泡剤の添加量は、整泡剤の種類などに応じて適宜設定することができるが、ポリオール100重量部に対して、通常0.1～10重量部程度である。難燃剤としては、リン酸のエステル(ハロゲン化アルキル、アルキルまたはアリールエステル等)が使用でき、より具体的にはトリプトキシエチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリス(2-クロロエチル)ホスフェート、トリス(β-クロロプロピル)ホスフェート等があげられる。また、ジメチルメチルホスホネートのようなホスホン酸エステルも使用できる。難燃剤の添加量は、難燃剤の種類などに応じて適宜設定することができるが、ポリオール100重量部に対して、通常5～25重量部程度である。

製造条件は、常法に従えば良い。例えば、原料を均一に混合できる装置であれば、如何なるものを用いてもよく、より具体的には、ミキサー、発泡機などを用いて、ポリオール、ポリイソシアネート化合物、発泡剤、触媒、その他の添加剤などの各原料をよく混合して、

成形することによって、目的とする発泡体とすることができます。発泡剤及びその他の添加剤は、ポリオール成分に予め溶解してプレミックスとして用いると、均一な発泡体を得易くなるが、これに限定されるものではなく、ポリイソシアネート化合物に予め溶解することもできる。

5 本発明によると、HFC-365mfc を含んでいるにも拘わらず、ポリオールとのプレミックスとした際に実質的に不燃となる発泡剤を提供できる。

本発明の発泡剤の存在下に、各原料成分を反応させることによって、優れた断熱性、機械的強度などを有する合成樹脂発泡体を得ることができる。

また、ハロゲン含有化合物として、飽和または不飽和ハイドロフルオロエーテル(HFE)、
10 ハイドロフルオロカーボン(HFC)、パーフルオロカーボン(PFC)、フルオロアイオドカーボン(FIC)などを用いた場合には、オゾン層を破壊する能力が実質的にゼロである発泡剤を提供できる。

グリコール化合物および/またはアミド化合物をさらに発泡剤に混合することにより、36
5mfcとハロゲン含有化合物のポリオールとの相溶性が増加しプレミックスから飛散しにく
15 くこと、不燃性を維持しやすくなること、発泡体の接着性の増加、セルの均一性が得られることなどの効果が得られる。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施例を比較例と共に挙げ、本発明をより具体的に説明する。本発明は、以下の実施例に制限されるものではない。

20 なお、以下の実施例において用いたポリオールおよび発泡剤は次のとおりである。

ポリオールA:水酸基価 300 のポリエステルポリオール

ポリオールB:水酸基価 440 のポリエーテルポリオール

ハロゲン含有化合物 A:ペンタフルオロエタン(CF_3CF_2H)

ハロゲン含有化合物 B:アイオドトリフルオロメチル(CF_3I)

25 ハロゲン含有化合物 C: オクタフルオロシクロブタン($c-C_4F_8$)、および

ハロゲン含有化合物 D: 1,2,2,2-テトラフルオロエチルトリフルオロメチルエーテル($CF_3CFHOCH_3$)。

実施例1:プレミックスの燃焼性

HFC-365mfc と上記のハロゲン含有化合物 A,B,C または D を、HFC-365mfc:ハロゲン含有化合物の重量比が、それぞれ 95:5、87:13、75:25 または 80:20 となるように混合して、有機系発泡剤を調製した。得られた発泡剤とポリオール A とを混合し、プレミックスを調整した。混合発泡剤の量は、ポリオール 100 重量部に対して HFC-365mfc が 30 重
5 量部となるようにした。

また、発泡剤として HFC-365mfc(30g)のみを含むプレミックスを調製した。具体的には、HFC-365mfc(30g)とポリオール A(100g)とを混合してプレミックスを調製した。

得られたプレミックスをそれぞれビーカーにいれ、20°Cにおいて、マッチを液面の上方 5cm から液面まで近づけたところ、発泡剤として HFC-365mfc のみを含むプレミックスの
10 場合は、マッチの火が液面から 20cm となった時点で火炎が水平方向に広がった。一方、他のプレミックスは、火炎の伝播が見られなかった。

実施例2、3:発泡体の特性

ポリオール B100 部に対しシリコーン系整泡剤 1.5 重量部、水 1 重量部、触媒として N, N, N', N'-テトラメチルヘキサン-1, 6-ジアミンをライズタイム 70 秒とするための必
15 要量(以下「システム液」と呼ぶ)、および表 1 に示す発泡剤を混合し、激しく攪拌した。この攪拌混合物と粗製ポリメチレンポリフェニルイソシアネート(日本ポリウレタン工業製 M
R-100) 112 重量部とを混合、激しく攪拌して発泡させ、硬質ポリウレタン発泡体を得た。
なお、発泡剤の使用量は、発泡体のコア密度が $25 \pm 1 \text{ kg/m}^3$ となるよう調整した。

得られた発泡体について、発泡 1 日後、室温条件(20~25°C)で 1 週間エージングした
20 後の物理的性質の測定結果を表 1 に示す。なお、発泡体の評価方法は、JIS A 9514 に準じた。なお、実施例 2 において用いた発泡剤は、HFC-365mfc:ハロゲン含有化合物 A の重量比が 95:5 であり、実施例 3 において用いた発泡剤は、HFC-365mfc ハロゲン含有化合物 B の重量比が 87:13 である。

表1

		比較例1	実施例2	実施例3
発泡剤の種類		HFC365mfc のみ	HFC365mfc ハロゲン含有 化合物 A	HFC365mfc ハロゲン含有 化合物 B
発泡剤の量		35	35	40
発泡 1日後	密度 kg/m ³	25.0	24.5	25.3
	熱伝導率 mW/mK	22.5	23.2	23.7
	圧縮強度 kg/m ²	1.90	1.89	1.93
室温 1週間	寸法変化率 %	-2.4	-3.2	-4.3
	熱伝導率変化率 %	+9.8	+9.2	+10.6
	強度変化率 %	+8.2	+7.4	+8.8

注) 表中の発泡剤の量は、ポリオール100重量部に対する重量部で示す。

5 表1の結果から明らかなように、比較例1と同程度の熱伝導率および圧縮強度を有する発泡体が得られた。また、寸法変化率、熱伝導率変化率および強度変化率についても、比較例1と同程度の発泡体が得られた。このように、本発明の不燃性の混合発泡剤を用いることによって、優れた特性を持つポリウレタン発泡体が得られた。

実施例4

10 実施例2、3で用いたシステム液100部に発泡剤としてHFC365mfcとHFC227ea($\text{CF}_3\text{CFHCF}_3$)の混合発泡剤をシステム液に対して44部加えたサンプルA(HFC365mfcとHFC227eaとの重量比6.7(HFC365mfc:HFC227ea=6.7:1))、実施例2で用いたシステム液100部に発泡剤としてHFC365mfcとHFC227eaの混合発泡剤をシステム液に対して54部およびグリコール化合物(ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート)23部を加えたサンプルB(HFC365mfcとHFC227eaとの重量比6.7)を調整した。ここでサンプルBはグリコール化合物をシステム液側の重量にカウントされるものとしてサンプルAの発泡剤量比(混合発泡剤/システム液)と同様になるように混合発泡剤の量を設定している。即ち、「ポリオール」と「発泡剤」の比を同一にしている。それぞれのサンプル100gを150mlのビーカーに入れ35°CにしてHFC365mfcとHFC227eaの混

15 合発泡剤の飛散割合を測定した。結果を表2に示す。

20

表2

	30 分	60 分	120 分
サンプル A	80.4%	82.7%	84.4%
サンプル B	65.7%	71.1%	75.2%

グリコール化合物を加えないサンプル A では 30 分で混合発泡剤の飛散量はすでに 80% を越えしかもほとんどその温度での飽和溶解量に達している。一方、グリコール化合物を添加したサンプル B では、サンプル A と比較して明らかに飛散量が少ないことがわかる。これらのことよりグリコール化合物の添加は発泡剤の飛散を大幅に低減できる効果があることがわかった。

請求の範囲

1. 有機系発泡剤及び触媒の存在下に、少なくとも1種のポリオールと少なくとも1種のポリイソシアネート化合物とを反応させて合成樹脂発泡体を製造する方法において、有機系発泡剤が、1, 1, 1, 3, 3-ペントフルオロブタンと少なくとも1種のハロゲン含有化合物を含む混合物であることを特徴とする合成樹脂発泡体の製造方法。
2. 有機系発泡剤がさらにグリコール化合物およびアミド化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む請求項1に記載の方法。
3. 有機系発泡剤がさらに少なくとも1種のグリコール化合物を含む請求項1に記載の方法。

10 4. 有機系発泡剤と少なくとも1種のポリオールとを混合する工程を有し、該工程で得られたプレミックスが実質的に不燃性である請求項1または2に記載の方法。

5. ハロゲン含有化合物の沸点が HFC-365mfc の沸点(40°C)より低い、請求項1または2に記載の方法。

6. ハロゲン含有化合物が、不燃性であり、沸点が 10~60°C 程度であり、且つ、熱伝導率が、気体とした時に、1気圧程度において 8~20mW/mK 程度である請求項1または2に記載の方法。

15 7. ハロゲン含有化合物が、不燃性であり、沸点が -90~10°C 程度であり、且つ、熱伝導率が、気体とした時に、1気圧程度において 8~30mW/mK 程度である請求項2に記載の方法。

20 8. ハロゲン含有化合物が、飽和または不飽和のハイドロフルオロエーテル(HFE)、ハイドロフルオロカーボン(HFC)、パーフルオロカーボン(PFC)及びフルオロアイオドカーボン(FIC)からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1または2に記載の方法。

9. ハロゲン含有化合物が、1,2,2-トリフルオロエチレントリフルオロメチルエーテル($\text{CF}_2=\text{CFOCF}_3$)、1,2,2-トリフルオロエチレン 1,1,2,2,3,3,3-ヘプタフルオロプロピルエーテル($\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$)、パーフルオロプロピルエポキシド($\text{CF}_3\text{CF}(\text{O})\text{CF}_2$)、パーフルオロ-1-ブテン($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$)、パーフルオロヘキセン(C_6F_{12})、パーフルオロノネン(C_9F_{18})、パーフルオロヘキサン(C_6F_{14})、パーフルオロシクロブタン($c-\text{C}_4\text{F}_8$)、アイオドトリフルオロメチル(CF_3I)、1,1,1,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン($\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{H}$)、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$)、1,1,1,2,3,3-ヘプタフルオロプロパン

ン(CF₃CFHCF₃)、ペンタフルオロエタン(CF₃CF₂H)、テトラフルオロエタン(CHF₂CHF₂、CF₃CFH₂)、トリフルオロメタン(CF₃H)、1,1,2,2,3,3,4,4-オクタフルオロブタン(CF₂HCF₂CF₂CF₂H)、1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-デカフルオロペンタン(CF₃CF₂CFHCFHCF₃)、2-トリフルオロメチル-1,1,1,2,3,4,5,5,5-ノナフルオロペンタン(C₆F₁₂H₂)、

5 3,3,4,4,5,5,6,6,6-ノナフルオロ-1-ヘキセン(F(CF₂)₄CH=CH₂)、2,3,3,4,4,5,5-ヘptaフルオロ-1-ペンテン(CH₂CFCF₂CF₂CF₂H)、トリフルオロエチレン(CF₂CFH)、1,1,2,2-テトラフルオロエチルジフルオロメチルエーテル(CF₂HCF₂OCHF₂)、1,1,2,2-テトラフルオロエチルメチルエーテル(CF₂HCF₂OCH₃)、2,2,2-トリフルオロエチル-1,1,2,2-テトラフルオロエチルエーテル(CF₃CH₂OCF₂CF₂H)、1,1,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピルメチルエーテル(CF₃CFHCF₂OCH₃)、ノナフルオロブチルメチルエーテル(C₄F₉OCH₃)、1-トリフルオロメチル-1,2,2,2-テトラフルオロエチルメチルエーテル((CF₃)₂CFOCH₃)、パーフルオロプロピルメチルエーテル(CF₃CF₂CF₂OCH₃)、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピルジフルオロメチルエーテル(CF₃CF₂CH₂OCHF₂)、1,2,3,3,4,4-ヘキサフルオロシクロブタン(c-C₄F₆H₂)、2,3-ジクロロオクタフルオロブタン(CF₃CFCICFCICF₃、沸点 63°C)、1-クロロ

15 1,1,2,2,3,3,4,4-オクタフルオロブタン(CF₂ClCF₂CF₂CF₂H、沸点 50°C)、1,2-ジクロロヘキサフルオロシクロブタン(-CFCICFCICF₂CF₂-、沸点 60°C)、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン-2-オール(CF₃CH(OH)CF₃、沸点 59°C)からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1または2に記載の方法。

10. ハロゲン含有化合物が、1,1,1,2,3,3,3-ヘptaフルオロプロパン(HFC227ea; CF₃CFHCF₃)である請求項1または2に記載の方法。

11. ハロゲン含有化合物の割合が、HFC-365mfc とハロゲン含有化合物との合計を100 モルとしたときに、1~49 モル程度である請求項1または2に記載の方法。

12. 触媒が3級アミン、有機金属化合物又はそれらの混合物である請求項1または2に記載の方法。

25 13. 1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタンと少なくとも1種のハロゲン含有化合物とを含む合成樹脂発泡体製造用有機系発泡剤。

14. さらにグリコール化合物およびアミド化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む請求項13に記載の発泡剤。

15. さらに少なくとも1種のグリコール化合物を含む請求項13に記載の発泡剤。

16. ハロゲン含有化合物が、1,1,1,2,3,3,3-ヘptaフルオロプロパン(HFC227ea; CF₃CFHCF₃)である請求項13に記載の発泡剤。
17. 1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタン、少なくとも1種のハロゲン含有化合物、少なくとも1種のポリオールとを含む合成樹脂発泡体製造用プレミックス。
- 5 18. さらにグリコール化合物およびアミド化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む請求項17に記載のプレミックス。
19. さらに少なくとも1種のグリコール化合物を含む請求項17に記載のプレミックス。
20. ハロゲン含有化合物が、1,1,1,2,3,3,3-ヘptaフルオロプロパン(HFC227ea; CF₃CFHCF₃)である請求項17に記載のプレミックス。
- 10 21. プレミックスが不燃性である請求項17または18に記載のプレミックス。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/05332

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08G18/06, C08J9/14, (C08G18/06, C08G101:00)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C08G18/00-18/87, C08J9/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPIL

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-343326 A (BASF AG.), 14 December, 1999 (14.12.99), Claims; Par. Nos. [0048], [0049] & DE 19817507 A & EP 952169 A1	1,5-13,16, 17,20,21 2-4,14,15, 18,19
Y		
E,X	JP 2003-206330 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 22 July, 2003 (22.07.03), Claims; Par. No. [0014] (Family: none)	1,5-13,16, 17,20,21 2-4,14,15, 18,19
E,Y		

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search 01 August, 2003 (01.08.03)	Date of mailing of the international search report 19 August, 2003 (19.08.03)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP03/05332

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' C08G18/06, C08J9/14, (C08G18/06, C08G101:00)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' C08G18/00-18/87, C08J9/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 11-343326 A (ビーエーホスエフ アクチエンゲゼルシャフト),	1, 5-13, 16, 17, 20, 21
Y	1999. 12. 14, 特許請求の範囲, [0048], [0049] &DE 19817507 A &EP 952169 A1	2-4, 14, 15, 18, 19
EX	J P 2003-206330 A (大日本インキ化学工業株式会社),	1, 5-13, 16, 17, 20, 21
EY	2003. 07. 22, 特許請求の範囲, [0014] (ファミリーなし)	2-4, 14, 15, 18, 19

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01. 08. 03

国際調査報告の発送日

19.08.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大熊 幸治

4 J 9042



電話番号 03-3581-1101 内線 3455